

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-080735
(43)Date of publication of application : 22.03.1994

(51)Int.Cl. C08F220/18
C08F 2/02
C08F 2/38
C08F220/06
C08F220/28
// C09J 7/02

(21)Application number : 05-094404 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD
(22)Date of filing : 21.04.1993 (72)Inventor : YOSHIDA MASATOSHI
UCHIDA MASAYA
ISHIDA SUKEYUKI
MINAMI KENJI
IZUMIBAYASHI MASUJI
TANAKA YASUMASA

(30)Priority

Priority number : 04185519 Priority date : 13.07.1992 Priority country : JP

(54) HIGH-MOLECULAR-WEIGHT ACRYLIC POLYMER, ITS USE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title polymer which is free from a surfactant, can be of any desired composition, and is excellent in heat resistance, processability and flow, its use and the production process therefor.

CONSTITUTION: The polymer is obtained by bulk polymerization, consists mainly of recurring units derived from an acrylic acid, has a structure having 0.005-1.4 mmol/g of crosslinking functional groups, has a number-average molecular weight Mn in the range $1000000 \geq Mn \geq 10000$, a glass transition temperature of 0° C or below, and an Mw/Mn ratio ≤ 5 , and is desirable as an acrylic rubber or a pressure-sensitive adhesive. This polymer can be made by bulk-polymerizing the starting material comprising a monomer component consisting mainly of an acrylic acid monomer and containing 0.05-10wt.% crosslinking monomer having a crosslinking functional group, 0.001-1.0pt. wt., per 100 pts.wt. this monomer component, mercaptan and substantially free from a polymerization initiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.11.1999
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3323276
[Date of registration] 28.06.2002
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-80735

(43)公開日 平成6年(1994)3月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 220/18	MMF	7242-4 J		
2/02	MAR	7442-4 J		
2/38	MCN	7442-4 J		
220/06	MLP	7242-4 J		
220/28	MMV	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 20 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-94404

(22)出願日 平成5年(1993)4月21日

(31)優先権主張番号 特願平4-185519

(32)優先日 平4(1992)7月13日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 吉田 雅年

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒中央研究所内

(72)発明者 内田 雅也

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒吹田製造所内

(72)発明者 石田 祐之

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒中央研究所内

(74)代理人 弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子量アクリル系重合体およびその用途と製造方法

(57)【要約】

【目的】 この発明は、界面活性剤を含まず、重合体組成の制限が少なく、耐熱性、加工作業性および流動性に優れている高分子量アクリル系重合体、その用途、製造方法を提供する。

【構成】 この発明の高分子量アクリル系重合体は、塊状重合により得られたものであって、アクリル酸系単量体単位(a)を主成分とし、架橋性官能基0.005~1.4mmol/gを持つ構造を有し、 $100万 \geq M_n \geq 1$ 万、ガラス転移温度0℃以下および $M_w/M_n \leq 5$ であり、アクリルゴムまたは感圧接着剤に好適である。この高分子量アクリル系重合体は、架橋性官能基を有する架橋性単量体を0.05~10重量%含み、アクリル酸系単量体を主成分とする単量体成分とこの単量体成分100重量部に対して0.001~1.0重量部の割合のメルカプタンとを含み、重合開始剤を実質的に含まない重合用原料を塊状重合することにより作られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塊状重合により得られた高分子量アクリル系重合体であって、アクリル酸系単量体単位(a)を主成分とし、架橋性官能基0.005~1.4mmol/gを持つ構造を有し、数平均分子量1万~100万、ガラス転移温度0℃以下および分子量分布(Mw/Mn)5以下であることを特徴とする高分子量アクリル系重合体。

【請求項2】 塊状重合により得られたアクリルゴム用高分子量アクリル系重合体であって、アクリル酸系単量体単位(a)60~100重量%を含み、架橋性官能基0.01~1.4mmol/gを持つ構造を有し、数平均分子量20万~100万、ガラス転移温度0℃以下および分子量分布(Mw/Mn)3以下であることを特徴とするアクリルゴム用高分子量アクリル系重合体。

【請求項3】 アクリル酸系単量体単位(a)60~100重量%を含み、架橋性官能基0.01~1.4mmol/gを持つ構造を有し、数平均分子量20万~100万、ガラス転移温度0℃以下および分子量分布(Mw/Mn)3以下であり、塊状重合により得られた高分子量アクリル系重合体を主成分とするアクリルゴム。

【請求項4】 塊状重合により得られた感圧接着剤用高分子量アクリル系重合体であって、アクリル酸系単量体単位(a)を主成分とし、架橋性官能基0.005~1.4mmol/gを持つ構造を有し、数平均分子量1万~50万、ガラス転移温度-30℃以下および分子量分布(Mw/Mn)5以下であることを特徴とする感圧接着剤用高分子量アクリル系重合体。

【請求項5】 アクリル酸系単量体単位(a)を主成分とし、架橋性官能基0.005~1.4mmol/gを持つ構造を有し、数平均分子量1万~50万、ガラス転移温度-30℃以下および分子量分布(Mw/Mn)5以下であり、塊状重合により得られた高分子量アクリル系重合体を接着性成分とする感圧接着剤。

【請求項6】 架橋性官能基を有する架橋性単量体を0.05~10重量%含み、アクリル酸系単量体を主成分とする単量体成分を塊状重合する高分子量アクリル系重合体の製造方法であって、前記塊状重合用原料が前記単量体成分とこの単量体成分100重量部に対して0.001~1.0重量部の割合のメルカプタンとを含み、重合開始剤を実質的に含まないことを特徴とする高分子量アクリル系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、アクリルゴム、感圧接着剤、シーリング剤、制振剤、樹脂改質剤、アスファルト添加剤などに使われる高分子量アクリル系重合体およびその用途と製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 高分子量アクリル系重合体は、アクリルゴム、感圧接着剤、シーリング剤、制振剤、樹脂改質

剤、アスファルト添加剤などに使われている。この高分子量アクリル系重合体は、一般に、アクリル酸系単量体を主成分として含む単量体成分を高重合率までラジカル重合させることにより作られる。ラジカル重合は、一般に、乳化重合、懸濁重合、溶液重合または塊状重合により行われる。

【0003】 乳化重合、懸濁重合および溶液重合は、単量体を分散媒中に分散させて重合を行うので重合温度を制御しやすく重合率が高くなった時でも反応液が流動しやすいという利点があるが、次のような欠点を持っている。乳化重合および懸濁重合では、分散媒から重合体を取り出すには沈殿工程（乳化重合の場合には必要である）、濾過工程、洗浄工程および乾燥工程が必要であり操作が非常に複雑で生産性が悪い上、得られたアクリル系重合体中に乳化剤または分散剤のような界面活性剤が混入し純粋な重合体が得にくい。前記界面活性剤が残存しているアクリル系重合体は、耐水性に劣り、用途によってはさらに強度または凝集力にも劣る。乳化重合または懸濁重合により高分子量のアクリル系重合体を作るとゲル分が生成し、流動性が悪い。乳化重合または懸濁重合により共重合を行う場合には希望する重合体組成に応じて親水性の違う複数種の単量体を用いる必要があるが、乳化または懸濁できないことがあり、得られるアクリル系重合体の組成に制限がある。

【0004】 溶液重合では、大量の有機溶剤を分散媒に使用するため低分子量物が多く生成し、アクリル系重合体の分子量分布が大きくなる傾向があり、重合体の耐熱性または加工作業性が低下する。これらに対して、塊状重合は、分散媒を用いず上記界面活性剤が不要であるため、上述のごとき欠点がなく、工業的に有利な方法である。しかしながら、重合反応があまりにも過激である重合性単量体を塊状重合すると、重合をコントロールすることが困難である。このため、単量体の種類によっては重合体の高分子量化や分子量分布の設計が困難となったり、重合時に急激な発熱でゲル化物や劣化物が生成したり、最悪の場合は爆発の事態を招いたりする。

【0005】 重合性単量体のなかでもスチレン、メタクリル酸メチルは塊状重合において重合をコントロールできることが知られており、古くから塊状重合に関する検討が行われ工業化されている。スチレン系重合体は、重合開始剤の存在下もしくは不在下でスチレンまたはスチレンを主体とする単量体混合物を高重合率まで塊状重合し、残った少量の未反応スチレンを揮発させることにより工業的に得られる。

【0006】 メタクリル酸メチルの塊状重合では、重合開始剤の存在下でメタクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルを主体とする単量体混合物を重合するが、高重合率では分子量分布の狭い重合体を得ることが難しいので、60%程度の低重合率で重合を停止して大量の未反応単量体を揮発させている。これは、メタクリル酸メチ

ルの重合速度がスチレンよりも速い上、重合率が高くなるとゲル効果（重合が進んで反応混合物の粘度が高くなると重合速度が速くなる現象）により重合速度が加速されて反応液中に温度分布を生じ、重合があまり進行しない部分と急激に進行する部分とが混在するからである。

【0007】上述のように、アクリル酸やアクリル酸エステルのようなアクリル酸系単量体に比べてはるかに重合反応がおだやかなメタクリル酸メチルでさえ低重合率で塊状重合を停止しているのであるから、メタクリル酸メチルよりもさらに重合反応が過激であるアクリル酸系単量体の塊状重合は、温度制御が困難であり一般には全く実用されていない。特公昭62-41523号公報や特公平2-55448号公報でスクリー押出機を用いたアクリル酸系単量体の塊状重合が提案されている。これらの公報で提案されているアクリル酸系単量体の塊状重合は特定構造のスクリー押出機に重合開始剤とアクリル酸系単量体を導入し、急激な反応を利用して短時間で粘度を上げてスクリーで送液できるようにするというものである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】高分子量アクリル系重合体を各種の用途に使用する場合には、重合体の高分子量成分が必要な性能を発揮し、低分子量成分が性能低下の原因となる。したがって、分子量分布の小さい高分子量アクリル系重合体が望まれる。上記公報記載の方法によれば、反応液の温度が重合率の上昇につれて急激にではなく段階的に上がるため、暴走反応を起こさずにアクリル酸系単量体の塊状重合を行うことができる。しかし、得られたアクリル系重合体は、低分子量成分を多く含み、その分子量分布 M_w/M_n の値が8~13程度と非常に大きいので、耐熱性または加工作業性が悪い。

【0009】しかも、上記公報記載の塊状重合はアクリル酸系単量体の急激な反応を利用しているため実験室レベルのように小さなスケールでは実施できるであろうが、工業的規模では安全性を考慮すると実施が困難である。現在のところ、低分子量成分が少ない、すなわち、分子量分布が狭くて高分子量であって、しかも、上記界面活性剤を含まないアクリル系重合体を工業的に生産性良く、安全に製造する技術がないのが実情である。

【0010】この発明は、界面活性剤を含まず、重合体組成の制限が少なく、耐熱性、加工作業性および流動性に優れた高分子量アクリル系重合体およびその用途を提供する。さらに、このような高分子量アクリル系重合体を乳化剤や分散剤が混入することなく生産性良く得るために好適な製造方法を提供することを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】この発明は、上記課題を解決するために、塊状重合により得られた高分子量アクリル系重合体であって、アクリル酸系単量体単位(a)を主成分とし、架橋性官能基0.005~1.4mmol/gを持つ構造を有し、数平均分子量1万~100万、ガラ

ス転移温度0℃以下および分子量分布(M_w/M_n)5以下であることを特徴とする高分子量アクリル系重合体を提供する。単量体単位(a)以外の単量体単位は後述する単量体単位(b-1)および/または(b-2)である。

【0012】この発明のアクリル系重合体は、架橋性官能基の量、数平均分子量、ガラス転移温度および分子量分布が上記範囲を外れると次に述べる問題がある。数平均分子量が1万未満だと重合体の加工作業性が低く、100万超だと重合体の流動性が悪い。分子量分布が5を超えると、重合体の耐熱性または加工作業性が悪い。ガラス転移温度が0℃よりも高いと高分子量アクリル系重合体としての性能が発現されない。重合体の有する架橋性官能基の量が上記範囲を外れると用途に関係なく、強度不足や凝集力不足であったり、伸びが小さく固脆になったりするという問題がある。

【0013】この発明は、上記この発明の高分子量アクリル系重合体の用途を提供する。上記この発明の高分子量アクリル系重合体のうち、アクリル酸系単量体単位(a)60~100重量%を含み、架橋性官能基を0.01~1.4mmol/gを持ち、20万~100万の数平均分子量および3以下の分子量分布(M_w/M_n)を有するものは、アクリルゴムに好適に用いられる。

【0014】この発明のアクリルゴムは、このアクリルゴム用高分子量アクリル系重合体を主成分とする。この発明の、アクリルゴム用高分子量アクリル系重合体、および、アクリルゴムにおいて、単量体単位(a)の量、架橋性官能基の量、数平均分子量、ガラス転移温度、分子量分布が上記範囲を外れると下記の問題がある。単量体単位(a)が60重量%未満だとアクリルゴムの特徴である耐油性または耐熱性が低下する。架橋性官能基の量が0.01mmol/gを下回るとアクリルゴムの強度が劣り、1.4mmol/gを上回るとスコーチタイムが短すぎたりゴムの伸びが少なすぎたりする。数平均分子量は20万~50万が好ましく、ガラス転移温度は-70℃~-10℃が好ましく、分子量分布は1.0~2.5が好ましい。数平均分子量20万未満だとオープンロールでの混合作業時にロールへの粘着性が認められ、作業性が悪く、100万を越えると流動性が悪くなって成形性が悪くなる。ガラス転移温度0℃超だと十分にゴムの性能が発現されない。分子量分布が3を超えると低分子量成分が多すぎてオープンロールの混合作業性が悪かったり、あるいは、高分子量成分が多すぎて成形性が悪かったりする。

【0015】このようなアクリルゴム用高分子量アクリル系重合体は、通常用いられている加硫剤（架橋剤）およびその他の配合成分（たとえば補強剤、充填剤、老化防止剤、可塑剤、滑剤）と混合した後、一般に120℃以上に加熱して架橋することによりアクリルゴムとなる。架橋した後に上記その他の配合成分と混合しても良

い。アクリルゴムを作るための配合は特に限定されないが、たとえば、全成分中、加硫剤（架橋剤）0.1～10重量%、補強剤または充填剤0～60重量%、老化防止剤0～10重量%、可塑剤0～10重量%、滑剤0～2重量%、この発明のアクリルゴム用高分子量アクリル系重合体8～99.9重量%である。このようにして得られたアクリルゴムは、従来のものに比べて混合作業性と成形性が両立し、かつ、高耐水性で高強度であるという利点があり、各種シール材（ガスケット、パッキン、Oリング、オイルシールなど）、各種ホース類、被覆材などの他、各種ベルトやロールなどの用途に有用である。

【0016】ここで、加硫剤（架橋剤）としては、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、マレイン酸、メトキシメチルメラミン、オークレゾールノボラックエポキシ、ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。補強剤または充填剤としては、カーボンブラック、シリカ系の無水ケイ酸、炭酸カルシウム、タルク等が挙げられる。老化防止剤としては、フェニル-1-ナフチルアミン、2-メルカプトベンズイミダゾール、ジエチルジチオカルバミン酸ニッケル等が挙げられる。可塑剤としては、高分子エステル系のParaplex G-25（ローム&ハース社製）、アデカサイザーP-200（旭電化社製）等が挙げられる。滑剤としては、ステアリン酸等が挙げられる。

【0017】上記この発明の高分子量アクリル系重合体のうち、1万～50万の数平均分子量および-30℃以下のガラス転移温度を有するものは、感圧接着剤に好適に用いられる。この発明の感圧接着剤は、この感圧接着剤用高分子量アクリル系重合体を接着性成分とする。

【0018】この発明の、感圧接着剤用高分子量アクリル系重合体、および、感圧接着剤において、架橋性官能基の量、数平均分子量、ガラス転移温度、分子量分布が上記範囲を外れると下記の問題がある。架橋性官能基の量が0.005mmol/gを下回ると凝集力が劣り、1.4mmol/gを上回ると粘着力が劣る。数平均分子量は2万～30万が好ましく、ガラス転移温度は-40℃以下が好ましく、分子量分布は1.0～4.0が好ましい。数平均分子量が1万未満だと凝集力が足りず耐熱性が低下したり、再剥離時に糊残りが生じやすくなったり、あるいは、架橋剤を多く必要としたりするという問題があり、50万を越えると重合体の流動性が悪く、重合体の塗工性が低下し、感圧接着剤に用いる他の成分との混合性が低下する。ガラス転移温度-30℃超だと粘着性が十分に発現されない。分子量分布が5を超えると低分子量成分が多すぎて耐熱性が低下したり再剥離時に糊残りが生じやすくなる。アクリル酸系単量体単位（a）は重合体の主成分であり、好ましくは、51～100重量%である。単量体単位（a）が51重量%未満だと感圧接着剤の特徴である粘着性が低下するおそれがある。

【0019】このような感圧接着剤用高分子量アクリル系重合体は、この重合体のみで感圧接着剤となり、あるいは、通常用いられている架橋剤、溶剤、粘着付与剤等の配合成分を配合して感圧接着剤となる。後者の感圧接着剤組成物は、たとえば、この発明の感圧接着剤用高分子量アクリル系重合体100重量部、架橋剤0～5重量部、溶剤0～400重量部、粘着付与剤0～100重量部の組成を有する。架橋剤としては、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、メラミン化合物、金属キレート化合物等が挙げられる。溶剤としては、トルエン、酢酸エチル、アセトン等が挙げられる。粘着付与剤としては、ロジン、重合ロジン、水添ロジン、不均化ロジンおよびそのエステル化物、テルペン樹脂、テルペン・フェノール樹脂、石油樹脂等が挙げられる。このようにして得られた感圧接着剤は、従来のものに比べて凝集力、耐水性、高温特性に優れ、再剥離時の糊残りが少ないという利点があり、各種両面テープ、各種片面テープ、フィルム、ラベル、シート等の用途に有用である。

【0020】この発明は、上述の高分子量アクリル系重合体等を含む重合体を得るために好適な製造方法を提供する。すなわち、この発明は、架橋性官能基を有する架橋性単量体を0.05～10重量%含み、アクリル酸系単量体を主成分とする単量体成分を塊状重合する高分子量アクリル系重合体の製造方法であって、前記塊状重合用原料が前記単量体成分とこの単量体成分100重量部に対して0.001～1.0重量部の割合のメルカプタンとを含み、重合開始剤を実質的に含まないことを特徴とする高分子量アクリル系重合体の製造方法を提供する。

【0021】発明者らは、塊状重合が実質的に不可能であると言われているアクリル酸系単量体の塊状重合を種々検討した結果、「非常に大きな重合速度による急激な発熱」をコントロールできる技術を究明し、しかも任意に共重合体組成を設計することができ、均質で分子量分布の小さな重合体を得る方法を見出した。この発明によれば、塊状重合の際に急激な発熱を抑えて、おだやかな重合速度にコントロールすることができ、均一で分子量分布の小さな高分子量アクリル系重合体が生成する。

【0022】アクリル酸系単量体を主成分として含んでなる単量体成分を塊状重合させる場合、重合系が重合開始剤を実質的に含まないようにすることが検討されたが、重合系が重合開始剤を実質的に含まなくとも、急激な発熱により重合がコントロールできない場合が多く、時にはゲル状物となる。アクリル酸系単量体を主成分として含んでなる単量体成分の塊状重合を高重合率までおだやかに進行させ、分子量を制御し、分子量分布の小さな重合体を得、しかも、重合系が重合開始剤を含む場合は言うに及ばず、実質的に含まない場合でも起こる問題を解決する目的で使用されるのがメルカプタンである。この発明の方法におけるメルカプタンの役割は重要であ

り、重合速度をコントロールする役割と分子量をコントロールする役割を担っている。塊状重合の際に、重合系がメルカプタンを含む必要がある。メルカプタンの使用量は、単量体成分の合計量100重量部に対する割合で0.001~1.0重量部であり、0.005~0.7重量部が好ましい。スチレン、メタクリル酸メチルでは無触媒で安定に塊状重合を行うことができるが、アクリル酸系単量体は重合速度が速いため無触媒でも暴走反応となる場合が多いので、メルカプタンの使用量が0.001重量部未満では重合途中で急激な反応を伴うので好ましくない。メルカプタンを1.0重量部を超えて使用すると、高分子量成分の少ない重合体が生成するので好ましくない。

【0023】この発明で用いるメルカプタンは、SH基を有する有機化合物であれば特に限定はないが、エチルメルカプタン、ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、ドデシルメルカプタンのようなアルキルメルカプタン類；フェニルメルカプタン、ベンジルメルカプタンのようなチオフェノール類；チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオサリチル酸のようなカルボキシル基含有メルカプタン類；C₁~C₁₈のアルコールとカルボキシル基含有メルカプタン類のエステル化物；2-メルカプトエタノールのような水酸基含有メルカプタン類；エチレングリコール、1,4-ブタンジオールのようなジオールとカルボキシル基含有メルカプタン類のジエステル化物；トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなど水酸基を3個以上有する化合物とカルボキシル基含有メルカプタン類のポリエステル化物；トリチオグリセリンなどのメルカプト基を3個以上有する化合物；多価エポキシ化合物に硫化水素を付加させた化合物；多価カルボン酸のメルカプトエタノールエステル化物；2-メルカプトベンゾチアゾール；2-メルカプトベンズイミダゾールなどが挙げられ、これらの少なくとも1つが使用される。

【0024】アクリルゴム用高分子量アクリル系重合体を作るために使用されるメルカプタンは、3個以上のメルカプト基を有する化合物が好ましい。このようなメルカプタンを用いると、高分子量で分子量分布(M_w/M_n)が狭く枝分かれ構造を有するアクリル系重合体が生成し、高強度のアクリルゴムを得ることができる。感圧接着剤組成物用高分子量アクリル系重合体を作るために使用されるメルカプタンは、3個以上のメルカプト基を有する化合物が好ましい。このようなメルカプタンを用いると、高分子量で分子量分布(M_w/M_n)が狭く、枝分かれ構造を有するアクリル系重合体が生成し、高凝集力の感圧接着剤を得ることができる。

【0025】高分子量アクリル系重合体を得るための塊状重合に用いる単量体成分は、アクリル酸系単量体(A)およびこれと共重合可能な他の単量体(B)のうちの少なくともアクリル酸系単量体(A)からなってい

る。この発明で用いる単量体成分は、アクリル酸系単量体(A)を主成分として含んでなり、通常、単量体

(A)51~100重量%、単量体(B)残部からなり、架橋性官能基を有する架橋性単量体、すなわち後述する単量体(A-1)および(B-1)のうちの少なくとも1つを0.05~10重量%含む単量体成分が使用される。

【0026】アクリルゴム用高分子量アクリル系重合体を製造する場合には、単量体(A-1)および(B-1)のうちの少なくとも1つを0.1~10重量%含む単量体成分が使用される。単量体(A-1)および(B-1)のうちの少なくとも1つが0.1重量%未満であると、得られるアクリルゴムの強度が劣り、10重量%超であるとスコーチタイムが短すぎたり、ゴムの伸びが少なすぎたりする。

【0027】感圧接着剤用高分子量アクリル系重合体を製造する場合には、単量体(A-1)および(B-1)のうちの少なくとも1つを0.05~10重量%含む単量体成分が使用される。単量体(A-1)および(B-1)のうちの少なくとも1つが0.05重量%未満であると、得られる感圧接着剤の凝集力および粘着力が低下し、10重量%超であると初期粘着性(タック)が低下するため好ましくない。

【0028】単量体成分を塊状重合する場合、単量体(A)が51重量%未満だとこの発明の方法を適用しなくても安全かつ安定に重合体を得ることができるが、単量体(A)51重量%以上だとこの発明の方法を適用しないと塊状重合が困難である。アクリルゴム用高分子量アクリル系重合体を作る場合には、アクリルゴムのガラス転移温度を低く保つ目的で、後述する単量体(A-2)を51重量%以上、好ましくは60重量%以上使用する。感圧接着剤組成物用高分子量アクリル系重合体を作る場合には、接着剤のガラス転移温度を低く保つ目的で、単量体(A-2)を51重量%以上、好ましくは60重量%以上使用する。

【0029】アクリル酸系単量体(A)は、CH₂=CHCOO-の構造を有するものであり、架橋性官能基を有するもの(A-1)と架橋性官能基を有しないもの(A-2)から選ばれる。単量体(A-1)は、オキサゾリン基、アジリジン基、エポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、反応性ハロゲン、アミド基および有機ケイ素基から選ばれる少なくとも1つの架橋性官能基を有する。単量体(A-1)の具体例は、アクリル酸；アクリロイルアジリジン、アクリル酸-2-アジリジニルエチルのようなアジリジン基含有単量体；アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-メチルグリシジルのようなエポキシ基含有単量体；アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸とポリプロピレングリコールもしくはポリエチレングリコールとのモノエステル、ラクトン類とアクリル酸2-ヒドロ

キシエチルの付加物のようなヒドロキシル基含有単量体；ヒドロキシル基とカルボキシル基とを有する化合物とアクリル酸とのエステル、アクリル酸、アクリル酸塩のようなカルボキシル基含有単量体；アクリル酸2-クロロエチルのような反応性ハロゲン含有単量体；アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミドのようなアミド基含有単量体； γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2-アクリロキシエトキシトリメトキシシランのような有機ケイ素基含有単量体から選ばれる少なくとも1つである。

【0030】単量体(A-2)は、上記のような架橋性官能基を持たない。単量体(A-2)の具体例は、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシルのようなアクリル酸アルキルエステルおよびその置換体；アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジルのようなアクリル酸アリールエステル；アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸エトキシプロピルのようなアクリル酸アルコキシアルキルエステル；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのポリエチレングリコールのジアクリル酸エステル；プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなどのポリプロピレングリコールのジアクリル酸エステル；トリメチロールプロパントリアクリル酸エステルなどの多価アクリル酸エステル；アクリル酸シクロヘキシルのような脂環式アルコールのアクリル酸エステルなどを挙げることができ、これらの少なくとも1つが使用される。

【0031】単量体(B)は、アクリル酸系単量体

(A)と共重合可能な他の単量体であって、架橋性官能基を有するもの(B-1)と架橋性官能基を有しないもの(B-2)から選ばれる少なくとも1つである。単量体(B-1)は、熱プレスなどで成形するあるいは粘着加工する際に架橋点として機能させるために使用される。単量体(B-2)は、高分子量アクリル系重合体をアクリルゴムや感圧接着剤に用いる場合において、アクリルゴム本来の耐熱性や耐油性などの特性や感圧接着剤本来の粘着性などの特性を損なわない範囲で必要に応じて使用される。

【0032】単量体(B-1)は、オキサゾリン基、アジリジン基、エポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、反応性ハロゲン、アミド基、有機ケイ素基および反応性二重結合基から選ばれる少なくとも1つの架橋性官能基と重合性二重結合基を有する。単量体(B-1)の具体例は、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニ

ル-2-オキサゾリンのようなオキサゾリン基含有重合性単量体；メタクリロイルアジリジン、メタクリル酸-2-アジリジニルエチルのようなアジリジン基含有重合性単量体；アリルグリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-メチルグリシジルのようなエポキシ基含有ビニル単量体；メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸とポリプロピレングリコールもしくはポリエチレングリコールとのモノエステル、ラクトン類とメタクリル酸2-ヒドロキシエチルの付加物のようなヒドロキシル基含有重合性単量体；メタクリル酸、イタコン酸のような不飽和モノカルボン酸(アクリル酸を除く。)およびこれらの塩やクロトン酸、マレイン酸、フマル酸のような不飽和ジカルボン酸もしくはこれらの半エステル化物などのカルボキシル基含有ビニル単量体；2-クロロエチルビニルエーテル、モノクロル酢酸ビニルのような反応性ハロゲン含有ビニル単量体；メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミドのようなアミド基含有ビニル単量体；ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルアリルアミン、2-メタクリロキシエトキシトリメトキシシランのような有機ケイ素基含有不飽和単量体；エチリデンノルボルネン、ピペリレン、イソブレン、ペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、クロロブレン、ブタジエン、メチルブタジエン、シクロペンタジエン、メチルペンタジエンのようなジエン系単量体などを挙げることができ、これらの少なくとも1つが使用される。

【0033】単量体(B-2)は、上記のような架橋性官能基を持たない。単量体(B-2)の具体例は、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ハロゲン化スチレンのような芳香族ビニル単量体；アクリロニトリル；メタクリロニトリル；酢酸ビニル；塩化ビニル；塩化ビニリデン；メタクリル酸シクロヘキシルのような脂環式アルコールのメタクリル酸エステル；メタクリル酸ベンジルのような芳香族アルコールのメタクリル酸エステル；メタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルコキシアルキルエステルのようなメタクリル酸エステルなどを挙げることができ、これらの少なくとも1つが使用される。

【0034】この発明では、実質的に塊状重合に影響を与えない程度の重合性単量体成分以外の添加物、例えば溶剤などを少量添加しても良い。しかし、塊状重合の際に、重合系が一般的なラジカル重合開始剤、いわゆるアゾ系化合物、過酸化剤などを実質的に含まないようにする必要がある。ここで重合開始剤を実質的に含まないとは、重合開始剤を全く含まないか、または、メルカプタンが前述の役割を発揮しなくなって急激な反応が起こる

量よりも少ない量で重合開始剤を含んでいることを言う。一般的なラジカル重合開始剤量を使用した場合には、重合途中で急激な発熱が起こり反応が暴走するため、80%を超える高重合率まで安定に重合することができないし、仮に、ある温度範囲内で重合をコントロールできたとしても生成した重合体は分子量分布の大きなものになってしまう。これに対し、この発明ではそのような現象が起きないのである。

【0035】この発明では、塊状重合反応は、従来公知の重合装置を使用して行うことができる。例えば、各種形状の攪拌羽根を装備した槽型反応器やニーダーの如き完全混合型反応器、押出し機の如き駆動部を有するピストンフロー型反応器、スタティックミキサーの如き障害物によって液を攪拌する駆動部を有しないピストンフロー型反応器などを挙げることができる。これら装置を単独でまたは2以上組合わせて使用することにより、回分式または連続的に塊状重合することができる。特に、この発明の製造方法では反応が十分おだやかであるため体積当りの冷却表面積の小さな大容量の槽型反応器を用いて塊状重合できることが大きな特徴である。この発明による塊状重合の際の反応混合物の攪拌条件は通常の塊状重合の場合と同様に設定することができる。

【0036】重合温度は60~200℃が好ましく、100~150℃がより好ましい。60℃未満では重合が遅く工業的には実際のではなく、200℃を超えると重合速度が速くなり過ぎてコントロールが困難となる。この発明によれば、アクリル酸系単量体(A)およびその他の単量体(B)のうちの少なくとも単量体(A)からなる単量体成分を塊状重合して高重合率あるいは重合率100%まで重合を行って高分子量アクリル系重合体を得ることができる。生産性を考えるならば、塊状重合後に反応液から減圧下に揮発成分を除去する場合においても、重合率を60%以上、より好ましくは80%以上にまで上げておくのが好ましい。高強度のアクリルゴム用高分子量アクリル系重合体や再剥離性の高い感圧接着剤用高分子量アクリル系重合体を作るためには、高分子量でかつ分子量分布の小さい重合体を得る必要があるもので、重合率60~90%で重合を停止し、揮発成分を除いた方が好ましい。

【0037】生成した高分子量アクリル系重合体は、重合率100%まで重合した場合には反応液をそのまま反応器から取り出すことにより得られ、途中で重合を停止した場合には反応液から揮発成分を減圧下に除くことにより得られる。このようにして、この発明の製造方法により得られた高分子量アクリル系重合体は、単量体組成にもよるが、ポリスチレン換算の分子量で分子量分布(Mw/Mn)が1.5~7、数平均分子量が10,000~4,000,000であり、メルカプタンの種類または量、重合温度を変えることにより、任意の高分子量のアクリル系重合体を安全に、かつ、安定して得るこ

とができる。該重合体は、単量体(A)に由来するアクリル酸系単量体単位(a)と、単量体(B)に由来するその他の単量体単位(b)のうちの少なくとも単量体単位(a)からなり、これらの単量体単位が規則的または不規則に結合した構造を有する。単量体単位(a)は、単量体(A-1)に由来する架橋性官能基を有する架橋性アクリル酸系単量体単位(a-1)、および、単量体(A-2)に由来する架橋性官能基を有しない非架橋性アクリル酸系単量体単位(a-2)のうちの少なくとも1つである。単量体単位(B)は、単量体(B-1)に由来する架橋性官能基を有するその他の単量体単位(b-1)、および、単量体(B-2)に由来する架橋性官能基を有しないその他の単量体単位(b-2)のうちの少なくとも1つである。この発明で得られる高分子量アクリル系重合体には、アクリル酸系単量体のホモポリマーも含まれる。

【0038】得られた高分子量アクリル系重合体は、従来のアクリル系重合体が使用されるすべての用途、例えばアクリルゴム、感圧接着剤、シーリング剤、制振剤、アスファルト添加剤、樹脂改質剤などに有効に利用される。なお、この発明の、上記高分子量アクリル系重合体、アクリルゴム用高分子量アクリル系重合体および感圧接着剤用高分子量アクリル系重合体は、上述したこの発明の高分子量アクリル系重合体の製造方法によって有効に得ることができるが、この方法に限らず、その他の方法によっても得ることができる。

【0039】

【作用】この発明のアクリル系重合体は、塊状重合により得られ、アクリル酸系単量体単位(a)を主成分とし、架橋性官能基0.005~1.4mmol/gを持つ構造を有し、数平均分子量1万~100万、ガラス転移温度0℃以下および分子量分布(Mw/Mn)5以下であるので、界面活性剤を含まず、重合体組成の制限が少なく、平均分子量付近の成分の量が多く、それよりも低分子量物および高分子量物が少なく、耐熱性、加工作業性および流動性に優れている。

【0040】この発明のアクリルゴム用高分子量アクリル系重合体は、上記この発明のアクリル系重合体において、アクリル酸系単量体単位(a)60~100重量%を含み、架橋性官能基0.01~1.4mmol/gを有し、数平均分子量20万~100万および分子量分布3以下であるので、作業性と強度のバランスのとれたものになり、優れたアクリルゴムを作るのに好適である。

【0041】この発明にかかる感圧接着剤用高分子量アクリル系重合体は、上記この発明のアクリル系重合体において、数平均分子量1万~50万およびガラス転移温度-30℃以下であるので、凝集力、耐水性、耐熱性および再剥離性に優れるという利点があり、優れた感圧接着剤を作るのに好適である。この発明の製造方法によれば、架橋性官能基を有する架橋性単量体を0.05~1

0重量%含み、アクリル酸系単量体を主成分とする単量体成分とこの単量体成分100重量部に対して0.001~1.0重量部の割合のメルカプタンとを含み、重合開始剤を実質的に含まない重合用原料を塊状重合するので、重合時の急激な発熱が抑えられ、重合速度がおだやかになる。このため、高重合率まで、安全かつ安定に塊状重合が行われ、しかも、分子量分布の小さい高分子量アクリル系重合体が生成する。

【0042】

【実施例】以下に、この発明の具体的な実施例および比較例を示すが、この発明は下記実施例に限定されない。以下では、「重量部」を「部」と、「重量%」を「%」と記した。

（実施例 $\alpha-1$ ）攪拌機、窒素導入管、温度計及び還流冷却器を備えたフラスコにアクリル酸ブチル650部、アクリル酸エチル650部、スチレン100部、メタクリル酸グリシジル100部およびトリメチロールプロパントリチオグリコレート6部を仕込み、攪拌した。この混合物にゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら攪拌下に混合物を120℃まで加熱して重合を行った。フラスコを入れたオイルバスの温度を上げ下げして加熱冷却を行うことにより、重合は120℃の一定温度で進行し、安全かつ安定に行うことができた。重合を4時間続けた後、反応混合物を冷却した。生成したアクリル系重合体の重合率は91.1%、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算の分析値（以下同様にして測定した。）は、数平均分子量（ M_n ）=10.5万、重量平均分子量（ M_w ）=32.2万、 $M_w/M_n=3.1$ であった。この重合体含有反応混合物を二軸押出し機に連続的に供給し、200℃加熱下で減圧脱揮して100%重合体として取り出すことができた。

【0043】（比較例 $\alpha-1$ ）アクリル酸ブチル650部、アクリル酸エチル650部、スチレン100部、メタクリル酸グリシジル100部およびアゾビスイソブチロニトリル10部を酢酸エチル1500部に溶解して原料混合液を作った。この混合液の半分量を、攪拌機、窒素導入管、滴下ロート、温度計及び還流冷却器を備えたフラスコに取り、この混合液にゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら攪拌下に混合物を80℃まで加熱し、混合液の残量を2時間かけて滴下し、さらに1.5時間熟成して重合を行った。重合後、反応混合物を酢酸エチルで固形分30%に調整した。得られたアクリル系重合体は、数平均分子量（ M_n ）=4.5万、重量平均分子量（ M_w ）=38.5万、 $M_w/M_n=8.5$ と分子量分布が非常に広がった。

【0044】（比較例 $\alpha-2$ ）メルカプタンであるトリメチロールプロパントリチオグリコレート6部の代わりに重合開始剤であるラウリルパーオキサイド0.15部を仕込んだこと以外は実施例 $\alpha-1$ と同様の操作を行っ

たところ、4時間の重合途中で温度を一定に保つことができず、160℃まで温度上昇し、安定に重合することができなかった。これは工業的製造スケールでは急激な反応による爆発の危険性を含んでいることを示唆している。

【0045】（比較例 $\alpha-3$ ）メルカプタンであるトリメチロールプロパントリチオグリコレート6部を仕込まなかったこと以外は実施例 $\alpha-1$ と同様の操作を行ったところ、4時間の重合途中で温度が130℃まで上昇し、安定に重合することができなかった。また得られた重合体はゲル状のものであった。この場合も工業的製造スケールでは急激な反応による爆発の危険性を示唆している。

【0046】（比較例 $\alpha-4$ ）実施例 $\alpha-1$ と同様の装置および重合性単量体混合物に、重合開始剤であるアゾビスシクロヘキサンカルボニトリル10部を仕込み、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら、80℃にて重合を行った。1時間後に温度を一定に保つことができなくなったので、連続的に1000部/時間の速度でフラスコ下部より取り出し、KRCニーダー（栗本鉄工所製セルフクリーニング性連続ニーダー）に導入し始めるとともに、同じ速度で上記と同じ組成の単量体混合物をフラスコ内に滴下することによりフラスコ内温度を一定に保った。KRCニーダー中では1.5時間重合を行ったがニーダー入口部での温度が80℃であるのに対して出口付近では150℃となっており、ニーダー中での温度上昇が認められた。生成したアクリル系重合体の重合率は96.0%であり、 $M_n=2.1$ 万、 $M_w=22.5$ 万、 $M_w/M_n=10.7$ であった。この重合体含有液から実施例 $\alpha-1$ と同様にして100%重合体として取り出した。得られたアクリル系重合体100部をテトラヒドロフラン1000部に加えて溶解しようと十分攪拌したが不溶部分が認められ均一溶液とはならなかった。

【0047】すなわち、比較例 $\alpha-4$ のように、単量体混合物に重合開始剤であるアゾビスシクロヘキサンカルボニトリル10部とメルカプタンであるトリメチロールプロパントリチオグリコレート6部を仕込むと、フラスコ内の温度を一定に保つために低温の滴下用単量体混合物を滴下せねばならず、微妙なバランスの上に重合が進行しており、安全面から工業的方法としては好ましくない上、反応液中にゲル分が生成してしまう。

【0048】（実施例 $\alpha-2$ ）比較例 $\alpha-4$ と同様の装置（フラスコ型反応器とKRCニーダーの組み合わせ）を使用した。アクリル酸ブチル650部、アクリル酸メトキシエチル650部、アクリル酸エチル170部、メタクリル酸グリシジル30部および2-メルカプトベンズチアゾール7.5部からなる単量体混合物をフラスコ内に仕込み、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら攪拌下に混合物を120℃まで加熱した。同温度で1.5時間重合を続けたところで重合中間物を1000部/時間

の速度でフラスコ下部より連続的に取り出し、KRCニードーに導入し、110℃にて1時間さらに重合を行った。フラスコへは比較例 $\alpha-4$ と同様に1000部/時間の割合で上記と同じ組成の単量体混合物を供給し、連続的に重合を進めた。重合中は安定に重合を行うことができた。生成したアクリルゴム用高分子量アクリル系重合体(I)の重合率は90.0%であり、 $M_n=31.1$ 万、 $M_w=66.6$ 万、 $M_w/M_n=2.1$ であった。この重合体含有液を二軸押出し機に連続的に供給し、180℃加熱下で減圧脱揮して100%重合体として取り出した。

【0049】得られたアクリルゴム用高分子量アクリル系重合体(I)を構成している単量体単位の組成を重合体を加水分解した後、できたアルコールをガスクロマトグラフィーにて定量する方法、 1H -NMR、元素分析、酸価の測定などを行うことにより測定した。その結果、重合体(I)は、アクリル酸エチル単位12.4%、アクリル酸ブチル単位43.0%、アクリル酸メトキシエチル単位43.0%およびメタクリル酸グリシジル単位1.6%からなる構造を有していた。

【0050】(実施例 $\alpha-3$)表1に示す組成の単量体混合物を用いたこと、および、重合温度を100℃にしたこと以外は実施例 $\alpha-2$ と同じ操作を行ってアクリルゴム用高分子量アクリル系重合体(II)を100%重合体として得た。重合は、実施例 $\alpha-2$ と同様におだやかで安定であった。

【0051】(実施例 $\alpha-4 \sim \alpha-9$)表1に示す組成の単量体混合物を用いたこと以外は実施例 $\alpha-3$ の操作を繰り返してアクリルゴム用高分子量アクリル系重合体(III)~(VIII)を100%重合体として得た。重合は、実施例 $\alpha-2$ と同様におだやかで安定であった。

(比較例 $\alpha-5$)アクリル酸エチル170部、アクリル酸ブチル650部、アクリル酸メトキシエチル650部、メタクリル酸グリシジル30部および3%ドデシル硫酸ナトリウム水溶液750部を滴下ロート中で振とう攪拌してプレエマルションを調製した。

【0052】攪拌機、窒素導入管、滴下ロート、温度計および還流冷却器を備えたフラスコにイオン交換水1500部を入れ、液温を40℃に保ちつつかきまぜながら十分に窒素置換した。続いて、予め調製しておいたプレエマルションのうちの112.5部、過硫酸カリウム3部および2%亜硫酸水素ナトリウム10部をフラスコ内のイオン交換水に加えて攪拌下に40℃で重合を開始し

た。残りのプレエマルションは3時間かけてフラスコ中に滴下し、滴下終了後、同温度で1時間熟成を行ってから、生成した比較用アクリル系重合体(I)を含む反応液(エマルション)を冷却した。重合中を通じて15分ごとに2%亜硫酸水素ナトリウム10部を添加し、液温を40℃に保った。得られたエマルションを飽和食塩水に投入して重合体を塩析した。これを水洗した後、乾燥して比較用アクリル系重合体(I)を得た。

【0053】(比較例 $\alpha-6$)アクリル酸エチル170部、アクリル酸ブチル650部、アクリル酸メトキシエチル650部、メタクリル酸グリシジル30部、酢酸エチル2250部、アゾビスイソブチロニトリル6部および2-メルカプトエタノール3部の混合溶液を調製した。

【0054】比較例 $\alpha-5$ と同じ装置を用いた。内部を窒素置換したフラスコに、予め調製しておいた混合溶液のうちの2000部を投入し、該混合溶液を80℃まで加熱して重合を開始した。残りの混合溶液を2時間かけてフラスコ中に滴下し、滴下終了後、同温度で1時間熟成してから、生成した比較用アクリル系重合体(II)を含む反応液(溶液)を冷却した。この重合体含有溶液を二軸押出し機に連続的に供給し、180℃加熱下で減圧脱揮して比較用アクリル系重合体(II)を100%重合体として取り出した。

【0055】アクリルゴム用高分子量アクリル系重合体(I)~(VIII)および比較用重合体(I)、(II)の、数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)、分子量分布(M_w/M_n)、構成単位の組成、架橋性官能基の量およびガラス転移温度を表2に示した。比較用アクリル系重合体(I)は、分子量測定のためにテトラヒドロフランに溶解しようとしたがゲル化物(不溶分)が多く、測定できなかった。

【0056】ガラス転移温度はパーキン・エルマー(Perkin Elmer)社製示差走査熱量計「DSC-7」を用いて測定した。架橋性官能基の量は、カルボキシル基はKOHによる滴定法、エポキシ基はHCl付加の逆滴定法、ヒドロキシル基は無水酢酸付加の逆滴定法、ハロゲン(塩素)は元素分析により測定し、オキサゾリン基とアジリジン基は元素分析、IRおよびNMRの三方法を総合して測定した。

【0057】

【表1】

[illegible]

構成単位の組成 (%)		実施例 $\alpha-2$	実施例 $\alpha-3$	実施例 $\alpha-4$	実施例 $\alpha-5$	実施例 $\alpha-6$	実施例 $\alpha-7$	実施例 $\alpha-8$	実施例 $\alpha-9$	比較例 $\alpha-5$	比較例 $\alpha-6$
(a)	アクリル酸	—	—	—	—	5.5	—	—	—	—	—
	アクリル酸エチル	12.4	97.3	97.2	96.9	94.5	97.9	44.4	43.0	11.5	11.4
	アクリル酸ブチル	43.0	—	—	—	—	—	44.0	42.8	44.0	44.2
	アクリル酸メキシチル	43.0	—	—	—	—	—	—	—	42.5	42.5
(b-1)	メタクリル酸グリニル	1.6	—	—	—	—	—	1.8	1.9	2.0	1.9
	2-イソブチル-2-オキソリリン	—	2.7	—	—	—	—	—	—	—	—
	メタクリル酸2-アジリジニルエチル	—	—	2.8	—	—	—	—	—	—	—
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	—	—	—	3.1	—	2.1	—	—	—	—
(b-2)	2-クロロエチルビニルエーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	アクリロニトリル	—	—	—	—	—	—	9.8	—	—	—
重合体	スレン	—	—	—	—	—	—	—	12.3	—	—
	重合率 (%)	90.0	85.5	88.1	91.2	94.5	84.2	80.0	83.3	ゲル化	9.6
	数平均分子量 (M_n)/万	31.1	42.4	18.2	25.8	33.3	18.9	23.5	17.5	物生成	69.6
	重量平均分子量 (M_w)/万	66.6	85.2	72.1	108.1	75.4	45.4	49.2	39.2	のため	7.3
重合体	分子分布 (M_w/M_n)	2.1	2.0	4.0	4.2	2.3	2.4	2.1	2.2	測定不	5.7
	ガラス転移温度 (°C)	-56	-20	-20	-21	-18	-20	-30	-31	可能	—
	重合体の番号	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	比較用 (I)	比較用 (II)
	架橋性官能基の量 [mmol/g]	0.11	0.24	0.17	0.24	0.76	0.20	0.13	0.13	0.14	0.13

【0059】 (実施例 $\beta-1$) アクリルゴム用高分子量アクリル系重合体 (I) 100部に、HAFカーボン (カーボンブラック) 40部、ステアリン酸1部およびジメチルジチオカルバミン酸亜鉛3部を添加し、オープンロールで混合した。この混合作業性を下記の基準で評価した。得られた混合物をシート成形用金型中で180°Cで6分間プレス加工して一次加硫した後、更にオープン中で160°Cで6時間の二次加硫を行い、アクリルゴムシートを得た。この成形性を下記の基準で評価した。得られたシートの物性を調べ、結果を表3に示した。引張強度、伸び率および100%モジュラスは、JIS

K-6301に従って測定した。硬度は、デュロメータ (A形) を用いて測定した。耐水性は、所定の大きさに切り出したアクリルゴムシートを80°Cの温水に24時間浸漬した後の重量増加値を浸漬前の乾燥重量に対する百分率 (吸水率) で示した。この値の大きいものほど耐水性が悪い。また、耐水性を下記の基準で評価した。

【混合作業性】

◎…オープンロールへの付着がなく、混合が容易である。

【0060】 ○…初期にオープンロールへの付着が認められるが、混合が容易である。

×…後期までオープンロールへの付着が認められ、混合しにくい。

××…混合後もオープンロールへの付着が認められ、取り出すのが困難であった。

〔成形性〕

◎…得られたシートの表面が平滑で光沢がある。

【0061】○…得られたシートの表面が平滑で光沢が少しある。

×…得られたシートの表面が凸凹している。

××…流動性がなく、厚みの均一なシートが得られない。

〔耐水性〕

◎…吸水率が5%以下である。

【0062】○…吸水率が5%超、10%以下である。

×…吸水率が10%超、15%以下である。

××…吸水率が15%超である。

(実施例 $\beta-2 \sim \beta-8$) アクリルゴム用高分子量アクリル系重合体(I)の代わりにアクリルゴム用高分子量アクリル系重合体(II)~(VIII)を用い、表3に示す架橋剤を用いたこと以外は実施例 $\beta-1$ の操作を繰り返してアクリルゴムシートを得た。混合作業性、成形性およびアクリルゴムシートの物性を上記と同様にして調べ、結果を表3に示した。

【0063】(比較例 $\beta-1, \beta-2$) アクリルゴム用高分子量アクリル系重合体(I)の代わりに比較用アクリル系重合体(I), (II)を用い、表3に示す架橋剤を用いたこと以外は実施例 $\beta-1$ の操作を繰り返してアクリルゴムシートを得た。混合作業性、成形性およびアクリルゴムシートの物性を上記と同様にして調べ、結果を表3に示した。

【0064】

【表3】

架橋剤 〔部〕		アクリル系重合体の番号										
		実施例 $\beta-1$	実施例 $\beta-2$	実施例 $\beta-3$	実施例 $\beta-4$	実施例 $\beta-5$	実施例 $\beta-6$	実施例 $\beta-7$	実施例 $\beta-8$	比較例 $\beta-1$	比較例 $\beta-2$	
		(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	比較用 (I)	比較用 (II)	
ジメチルジブチルカルバミン酸亜鉛 マリン酸 メキシマルグタミン O-クバール/ボラック/エポキシ ジメニ/ジブチルメタン	3	—	—	—	—	—	—	3	3	3	3	
	—	1.5	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	
	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	
混合作業性 成形性		◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ×	×× ◎	
ゴムの物性		122 350 31 62 ◎ 3.5	168 280 58 66 ◎ 5.8	158 290 53 65 ◎ 5.5	163 280 47 63 ◎ 6.3	174 250 67 67 ◎ 5.5	155 295 48 63 ◎ 6.3	143 330 40 63 ◎ 4.9	140 320 40 64 ◎ 2.9	110 370 27 59 ×× 18.0	73 600 11 49 ◎ 4.4	

オキシドの40%キシレン溶液0.96部を添加し、さらに単量体混合物の残り360部、ベンゾイルパーオキシドの40%キシレン溶液0.72部を1.5時間かけて等速滴下した。1時間熟成した後、酢酸エチル、トルエンで固形分を40%に希釈し、さらに3.5時間熟成して重合を行った。その後、真空乾燥機にて恒量になるまで溶剤を除去した。得られた比較用アクリル系重合体(III)は乾燥時に3次元化したためと思われるが、一部テトラヒドロフランに不溶のものができており、分子量の測定ができなかった。

【0067】(比較例 $\alpha-8$)アクリル酸2-エチルヘキシル86部、アクリル酸ブチル10部、メタクリル酸ヒドロキシエチル2部、アクリル酸2部、t-ブチルメルカプタン0.1部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム26%水溶液11.5部およびイオン交換水34.5部を滴下ロート中で振とう攪拌してプレエマルジョン146.1部を調製した。

【0068】攪拌機、窒素導入管、滴下ロート、温度計および還流冷却器を備えたフラスコにイオン交換水38.2部を入れ、液温を70℃に保ちつつ、かき混ぜながら十分に窒素置換した。続いて、予め調製しておいたプレエマルジョンのうちの1%量(すなわち、1.461部)と5%過硫酸カリウム水溶液8部を加え、重合を開始した。残りのプレエマルジョンは3時間かけてフラスコ中に等速滴下し、1%亜硫酸水素ナトリウム水溶液15部をプレエマルジョン滴下中に10分間隔で等分添加した。滴下終了後、1時間熟成を行い、比較用アクリル系重合体(IV)を得た。得られた比較用アクリル系重

合体(IV)はテトラヒドロフランに不溶で分子量の測定が不可能であった。

【0069】(比較例 $\alpha-9$)アクリル酸ブチル570部、アクリル酸30部を混合し、単量体混合物を調整した。そのうちの240部を攪拌機、窒素導入管、滴下ロート、温度計及び還流冷却器を備えたフラスコに取り、さらに酢酸エチル375.4部を加え、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら攪拌下に混合物を85℃まで加熱した。そこへ重合開始剤としてベンゾイルパーオキシドの40%キシレン溶液0.96部を添加し、さらに単量体混合物の残り360部、ベンゾイルパーオキシドの40%キシレン溶液0.72部を1.5時間かけて等速滴下した。1時間熟成した後、酢酸エチル、トルエンで固形分を40%に希釈し、さらに3.5時間熟成して重合を行った。得られた比較用アクリル系重合体(V)は、数平均分子量(M_n)=4.1万、重量平均分子量(M_w)=95.0万、 $M_w/M_n=23.3$ と分子量分布が非常に広がった。

【0070】(比較例 $\alpha-10 \sim \alpha-12$)表4に示す組成の単量体溶剤混合物を用いたこと以外は、比較例 $\alpha-9$ の操作を繰り返して比較用アクリル系重合体(VI)~(VIII)を得た。感圧接着剤用高分子量アクリル系重合体(IX)~(XIV)および比較用重合体(III)~(VIII)の、構成単位の組成、数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)、分子量分布(M_n/M_w)、架橋性官能基の量およびガラス転移温度を表5に示した。

【0071】

【表4】

単量体混合物物の組成 (部)		実施例 $\alpha-10$	実施例 $\alpha-11$	実施例 $\alpha-12$	実施例 $\alpha-13$	実施例 $\alpha-14$	実施例 $\alpha-15$	比較例 $\alpha-10$	比較例 $\alpha-11$	比較例 $\alpha-12$
(A)	アクリル酸エチル	1425	1425	1425	459	—	904.5	140	—	224
	アクリル酸2-エチルヘキシル	—	—	—	917	1014	465	278	275	115
	アクリル酸	75	75	75	60	36	52.5	18	10	13
	アクリル酸2-ヒドロキシエチル	—	—	—	4.5	—	3	1	—	1
(B)		—	—	—	60	450	75	18	122	19
メル カ プ タ ン	チオグリコール酸2-エチルヘキシル	0.45	—	12.9	—	—	—	—	—	—
	トリメチロ-メチロパントリスチオグリコレート	—	1.31	—	—	—	—	—	—	—
	ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート	—	—	—	1.31	0.44	4.5	—	—	—
	ペンタグリコールオキサイド(40%キシレン溶液)	—	—	—	—	—	—	2	4	2
溶 剤		—	—	—	—	—	—	327	346	251
		—	—	—	—	—	—	229	258	262

【表5】

構成単位の組成 [%]	実施例 α-10	実施例 α-11	実施例 α-12	実施例 α-13	実施例 α-14	実施例 α-15	比較例 α-7	比較例 α-8	比較例 α-9	比較例 α-10	比較例 α-11	比較例 α-12
(a)	94.2 — — — 5.8 —	95.3 — — — 4.7 —	94.8 — — — 5.2 —	30.9 — 61.0 4.1 0.3	— — 69.0 2.5 —	60.8 — 30.9 3.5 0.2	43.3 43.4 — — —	10.0 — 86.0 2.0 —	95.0 — — 5.0 —	30.6 — 61.1 4.0 0.3	— — 67.6 2.4 —	60.3 — 31.0 3.5 0.2
(b)	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— 3.7 — — —	— 28.5 — — —	— 4.6 — — —	— — 2.0 11.3 —	2.0 — — — —	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — — — —
重合体	54.5 16.1 40.8 2.5 —49	75.0 8.6 27.5 3.2 —50	80.0 2.3 4.3 1.9 —49	75.3 13.1 53.4 4.1 —58	94.0 6.6 31.7 4.8 —46	69.5 7.3 25.6 3.5 —53	乾燥時 に一部 ケラレ化	フタヒド フタヒド 不溶	— 4.1 95.0 23.3 —50	— 2.4 52.4 22.3 —58	— 7.0 78.4 11.3 —45	— 5.9 84.0 14.0 —53
重合体の番号	(IX)	(X)	(XI)	(XII)	(XIII)	(XIV)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)
架橋性官能基の 量 (mmol/g)	0.80	0.65	0.72	0.60	0.35	0.50	0.14	0.43	0.69	0.58	0.33	0.50

【0073】（実施例γ-1）感圧接着剤用高分子量アクリル系重合体（VIII）100部をホットメルトロールコートにて25μmのポリエステルフィルム上にドライの膜厚で25μmになるように塗工し、感圧接着テープを得た。

（比較例γ-1）比較用アクリル系重合体（III）100部をホットメルトロールコートにて25μmのポリエステルフィルム上にドライの膜厚で25μmになるよう

に塗工し、感圧接着テープを得た。

【0074】（比較例γ-2）比較用アクリル系重合体（IV）100部に25%酸化亜鉛水分散液を1部加え、さらにポリカルボン酸系増粘剤で粘度を10000cpsに調整した混合物を25μmのポリエステルフィルム上にアプリケータにてドライの膜厚で25μmになるように塗工し、100℃で2分間加熱して感圧接着テープを得た。

【0075】これらの感圧接着テープの粘着物性を調べ、結果を表6に示した。ボールタック、粘着力、高温粘着力、保持力はJIS Z 0237に従って測定した。昇温クリープはJIS Z 0237の保持力にて1kg荷重で40℃から3℃/5分の条件で昇温し測定した。再剥離性は貼付けて1か月後の粘着力を測定したときの、被着体SUSへの糊残りの状態を下記の基準で評価した。耐水性は感圧接着テープをイオン交換水に1日浸漬した後の白化度を下記の基準で評価した。

【0076】〔再剥離性〕

		実施例 γ-1	比較例 γ-1	比較例 γ-2
アクリル系重合体の番号		(VIII)	比較用 (III)	比較用 (IV)
アクリル系重合体固形分の量〔部〕		100	100	50
架橋剤 〔部〕	25% 酸化亜鉛水分散液	—	—	1.0
粘着物性	ボールタック	<2	<2	12
	粘着力(g/25mm)	850	960	560
	保持力(落下するまでの時間)	4.3 時間	6.4 時間	49 分
	昇温クリープ(℃)	122	101	92
	再剥離性	○	△~×	×
耐水性		○	○	×

【0078】表6にみるように、感圧接着剤用高分子量アクリル系重合体(IX)は比較用アクリル系重合体(III)に比べ、ほぼ同じ保持力で昇温クリープ、すなわち耐熱性、および、再剥離性に優れることがわかった。また、エマルジョン重合により得られた比較用アクリル系重合体(IV)に比べ、耐熱性、再剥離性および耐水性に優れることがわかった。

【0079】(実施例γ-2~γ-4および比較例γ-3)感圧接着剤用高分子量アクリル系重合体(IX)~(XI)および比較用アクリル系重合体(V)を表7に示す配合で混合した。この配合物と架橋剤を攪拌機で混合したときの混合性を下記の基準で評価した。得られた混合

○…糊残り無し

△…一部糊残り

×…糊残りが激しい

〔耐水性〕

○…ほとんど白化せず

△…部分的に白化

×…ほぼ全面白化

【0077】

【表6】

物を25μmのポリエステルフィルム上にアプリケーションにてドライの膜厚で25μmになるように塗工し、100℃で2分間加熱して感圧接着テープを得た。この感圧接着テープの粘着物性を実施例γ-1と同様にして調べ、結果を表7に示した。

【0080】〔混合性〕

○…容易に均一混合

△…時間がかかるが均一混合

×…均一混合が困難

【0081】

【表7】

		実施例 γ-2	実施例 γ-3	実施例 γ-4	比較例 γ-3
アクリル系重合体の番号		(IX)	(X)	(XI)	比較用 (V)
アクリル系重合体固形分の量〔部〕		100	100	100	100
配 合 〔部〕	トルエン 酢酸エチル	97.0 97.0	97.0 97.0	97.0 97.0	— —
架橋剤 〔部〕	アルミキレート A *1	1.3	1.0	6.6	1.0
混合性		○	○	○	×
粘着物性	ボール tack	9	9	8	8
	粘着力(g/25mm)	550	680	540	580
	保持力(mm/24h)	0.8	0.9	0.6	0.5
	昇温クレープ(°C)	180	179	179	170
	再剥離性	○	○	○	△~×
耐水性		○	○	○	○

*1 アルミキレート A : 川研ファインケミカル (株) 製の金属架橋剤

【0082】表7にみるように、感圧接着剤用高分子量アクリル系重合体 (IX) ~ (XI) は比較用アクリル系重合体 (V) に比べ、混合性に優れており、ほぼ同じ保持力で耐熱性および再剥離性に優れることがわかった。

(実施例 γ-5、γ-6 および比較例 γ-4、γ-5) 感圧接着剤用高分子量アクリル系重合体 (IX) の代わりに感圧接着剤用高分子量アクリル系重合体 (XII)、(XIII) および比較用アクリル系重合体 (VI)、(VII) を用い、表8に示す配合で行ったこと以外は、実施例 γ-2 の操作を繰り返して感圧接着テープを得た。

【0083】(実施例 γ-7 および比較例 γ-6) 感圧

接着剤用高分子量アクリル系重合体 (IX) の代わりに感圧接着剤用高分子量アクリル系重合体 (XIV) および比較用アクリル系重合体 (VIII) を用い、表8に示す配合でドライの膜厚を 60 μm に設定し両面テープ仕様にした以外は、実施例 γ-2 の操作を繰り返して感圧接着テープを得た。

【0084】これらの感圧接着テープの粘着物性を実施例 γ-1 と同様にして調べ、結果を表8に示した。

【0085】

【表8】

		実施例 r-5	比較例 r-4	実施例 r-6	比較例 r-5	実施例 r-7	比較例 r-6
アクリル系重合体の番号		(XII)	比較用 (VI)	(XIII)	比較用 (VII)	(XIV)	比較用 (VIII)
アクリル系重合体固形分の量〔部〕		100	100	100	100	100	100
配 合 〔部〕	トルエン 酢酸エチル 重合ロジン系粘着付与剤	64.9 64.9 —	— — —	125.0 125.0 —	— — —	55.6 45.8 25.0	4.1 — 25.0
架橋剤 〔部〕	コロネート *1 アルミキレート A *2	0.5 —	0.5 —	— 1.5	— 1.6	1.0 —	1.2 —
混合性		△	△	○	△~×	○	×
粘 着 物 性	ボルトタック 粘着力(g/25mm) 保持力(mm/24h) 昇温クリープ *3 再剥離性 耐水性	8 740 0.1 0.1mm ○ ○	6 770 0.3 2.0mm × ○	4 880 0.1 0.3mm ○ ○	5 900 0.1 2.0mm × ○	13 2280 1.8 5.8mm ○ ○	13 2480 1.0 137℃ × ○

*1 コロネート：日本ポリウレタン工業（株）製のイソシアネート系架橋剤

*2 アルミキレート A：川研ファインケミカル（株）製の金属架橋剤

*3 昇温クリープ：落下したときの温度（℃）または200℃でのすれ幅（mm）

【0086】表8にみるように、各感圧接着剤用高分子量アクリル系重合体は、それとほぼ組成を同じくする比較用アクリル系重合体に比べ、混合性、耐熱性および再剥離性に優れることがわかった。

【0087】

【発明の効果】この発明の高分子量アクリル系重合体は、界面活性剤を含まず、重合体組成の制限が少なく、耐熱性、加工作業性および流動性に優れているので、アクリルゴム、感圧接着剤、シーリング剤、制振剤、樹脂改質剤、アスファルト添加剤などの用途に好適である。

【0088】この発明のアクリルゴム用高分子量アクリル系重合体は、作業性と強度のバランスがとれており、これを用いると、成形性、強度および耐水性に優れ、粘着性の少ないアクリルゴムを作ることができる。また、この発明の感圧接着剤用高分子量アクリル系重合体を用いると、凝集力や耐水性、耐熱性に優れ、再剥離時の糊残り等が解消された感圧接着剤を作ることができる。

【0089】この発明の製造方法によれば、乳化剤や分散剤を含まず、分子量分布の小さい高分子量アクリル系重合体が産業的規模で安全かつ安定に生産性良く得られる。共重合を行う場合には、単量体混合物組成が制限されないので希望する組成を有する高分子量アクリル系重合体を得られる。従来のアクリル系重合体の塊状重合では、その急激な発熱を制御するために特殊な装置が提案されてきたが、この発明の製造方法によれば、一般的な反応装置でも容易に高分子量アクリル酸系単量体を塊状重合により製造することができ、安全性の面で工業的に非常に有意義な方法である。

【0090】この発明の製造方法により得られた高分子量アクリル系重合体は分子量分布が小さいので、たとえば、高分子量成分が必要な性能を発現し、低分子量成分が性能低下の原因となるような用途において非常に有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

// C09J 7/02

識別記号

J J W

庁内整理番号

6770-4 J

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 南 賢次

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒中央研究所内

(72) 発明者 泉林 益次

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒中央研究所内

(72) 発明者 田中 泰雅
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒吹田製造所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-086137
(43)Date of publication of application : 06.04.1993

(51)Int.Cl. C08F220/36
C08F220/10
C08F220/28

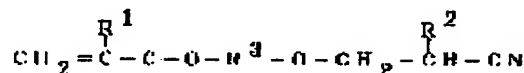
(21)Application number : 03-271858
(22)Date of filing : 25.09.1991

(71)Applicant : TOSOH CORP
(72)Inventor : YAMAMOTO TAKASHI
KAMEZAWA MITSUHIRO
TOUSO TOSHIYA
OZOE SHINJI
MATSUMOTO SEIJI

(54) PRODUCTION OF ACRYLIC COPOLYMER RUBBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title rubber excellent in fuel resistance and heat resistance by copolymerizing a monomer mixture comprising specified amounts of a plurality of specified monomers in the presence of a free-radical initiator.
CONSTITUTION: A monomer mixture comprising 5-70wt.% cyanoalkyl (meth)acrylate of the formula (wherein R1 and R2 are each H or CH3; R3 is 2-6C alkylene or -CH2CH2-O-CH2CH2-), 20-94.5wt.% at least one (alkoxy)alkyl acrylate (e.g. ethyl acrylate), 0.5-10wt.% at least one monomer selected from the group consisting of a monomer containing active halogen, an epoxy monomer, a carboxylic monomer, a cyanoalkyl (meth)acrylate and a diene compound (e.g. vinyl chloroacetate) and 20wt.% or below at least one monomer copolymerizable therewith as an optional component is copolymerized in the presence of a free radical initiator (e.g. t-butyl hydroperoxide).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-86137

(43)公開日 平成5年(1993)4月6日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 220/36	MMQ	7242-4 J		
220/10	MMC	7242-4 J		
220/28	MML	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平3-271858

(22)出願日 平成3年(1991)9月25日

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 山本 隆

山口県徳山市大内町4番10号

(72)発明者 亀澤 光博

山口県新南陽市政所4丁目5番5号

(72)発明者 東埜 利也

山口県徳山市千代田町5番14号

(72)発明者 尾添 眞治

山口県新南陽市官の前2丁目3番35号

(72)発明者 松本 清児

山口県徳山市大内町4番10号

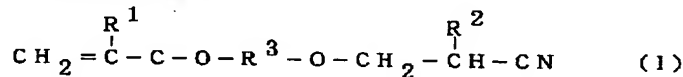
(54)【発明の名称】 アクリル系共重合体ゴムの製造方法

(57)【要約】

【構成】下式で示されるシアノ基含有アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル類、5～70重量%、(式中、R¹ および R² は水素又はメチル基、R³ は炭素数2～6のアルキレン基又は-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-を表す。)、アクリル酸アルキルエステル類又はアクリル酸アルコキシアルキルエステル類から選ばれる少なくとも一種の単量体、20～94.5重量%、活性ハロゲン含有単量体、エポキシ基含有単量体、カルボ

キシル基含有単量体、アクリル酸シアノアルキルエステル類又はメタクリル酸シアノアルキルエステル類、ジエン化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体、0.5～10重量%、および、上記(A)～(C)と共重合可能な少なくとも一種の単量体0～20重量部からなる単量体混合物をラジカル開始剤の存在下で共重合することとを特徴とするアクリル系共重合体ゴムの製造方法。

【化1】

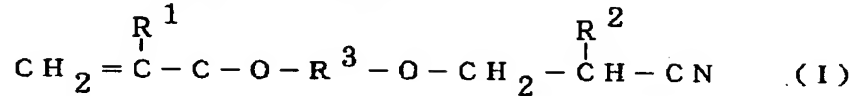


【効果】耐燃料油性、耐寒性、耐熱性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下式 (I) で示されるシアノ基含有アクリル酸エ



(式 (I) 中、 R^1 および R^2 は水素又はメチル基、 R^3 は炭素数2～6のアルキレン基又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ を表す。)

(B) アクリル酸アルキルエステル類又はアクリル酸アルコキシアルキルエステル類から選ばれる少なくとも一種の単量体、20～94.5重量%、

(C) 下記の単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体、0.5～10重量%

- a) 活性ハロゲン含有単量体
- b) エポキシ基含有単量体
- c) カルボキシル基含有単量体
- d) アクリル酸シアノアルキルエステル類又はメタクリル酸シアノアルキルエステル類
- e) ジエン化合物

および、

(D) 上記 (A) ～ (C) と共重合可能な少なくとも一種の単量体0～20重量部、

からなる単量体混合物をラジカル開始剤の存在下で共重合することを特徴とするアクリル系共重合体ゴムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

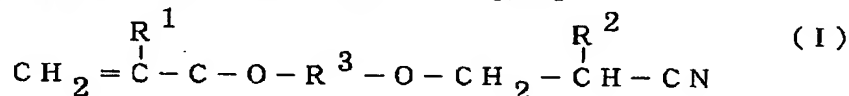
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規な共重合体ゴム、さらに詳しくは耐熱性、耐燃料油性、耐寒性に優れたアクリル系共重合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ガソリン等の燃料油に対する耐性が優れるゴム材料としては、ニトリルゴムが広く使用されてきた。しかしながら最近、自動車分野において自動車の高性能化にともなってゴム部品の使用環境がますます高温となることから、より耐熱性の優れた耐燃料油性ゴム材料が望まれている。しかしニトリルゴムは耐熱性が劣っており、上記のような高温下では使用することは困難である。

【0003】 このためニトリルゴムに代わってフッ素ゴム、ヒドリノゴム、水素添加ニトリルゴム等のより耐熱性の優れたゴム材料が使用されている。しかしフッ素ゴ



(式 (I) 中、 R^1 および R^2 は水素又はメチル基、 R^3 は炭素数2～6のアルキレン基又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ を表す。)

ステル又はメタクリル酸エステル類、5～70重量%、
【化1】

ムは耐熱性、耐燃料油性が非常に優れているが非常に高価でコスト的に問題があり、ヒドリノゴムや水素添加ニトリルゴムは、その耐熱性はニトリルゴムよりは優れるものの満足なものではない。

【0004】 一方、アクリル酸アルキルを主成分とするアクリルゴムは、水素添加ニトリルゴムをしのぐ優れた耐熱性を有しているが、燃料油に対する耐性は極めて劣っており、燃料油に接触する部分には使用することが不可能である。

【0005】 最近、耐熱性、耐燃料油性に優れたゴムとしてアクリル酸シアノアルキルを一成分とするアクリル系共重合体ゴムが開示されている。(特開昭60-203614号、同60-203615号、同60-203616号) しかし、アクリル酸シアノアルキルが、アルキル基の短いアクリル酸シアノメチルやアクリル酸シアノエチルの場合、得られる共重合体のガラス転移点が高くなり耐寒性が損なわれるという問題点があり、一方アルキル基の長いアクリル酸シアノブチル等の場合は得られる共重合体のガラス転移点は低いが、これらのモノマーは合成が容易ではなく、入手が困難であるという問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、耐燃料油性、耐寒性に優れ、かつ水素添加ニトリルゴム以上の優れた耐熱性を有する新規なアクリル系共重合体ゴムを提供することにある。

【0007】 本発明者らは、構成する単量体の一成分として、比較的安価な原料から容易に合成できるシアノ基含有アクリル酸エステル類を使用することによって、耐熱性、耐燃料油性に優れたアクリル系共重合体ゴムが得られることを見出し本発明に至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) 下式 (I) で表されるシアノ基含有アクリル酸エステル類、5～70重量%、

【0009】

【化2】

(B) アクリル酸アルキルエステル類又はアクリル酸アルコキシアルキルエステル類から選ばれる少なくとも一種の単量体、20～94.5重量%、

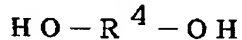
(C) 下記の単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体、0.5~10重量%

- a) 活性ハロゲン含有単量体
- b) エポキシ基含有単量体
- c) カルボキシル基含有単量体
- d) アクリル酸シアノアルキルエステル類又はメタクリル酸シアノアルキルエステル類
- e) ジエン化合物

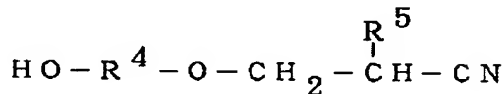
および、(D) 上記(A)~(C)と共重合可能な少なくとも一種の単量体0~20重量%、からなる単量体混合物をラジカル開始剤の存在下で共重合することと特徴とするアクリル系共重合体ゴムの製造方法である。

【0010】本発明の製造法における単量体成分(A)は、式(I)で表されるシアノ基含有アクリル酸エステル類である。該共重合体ゴム中のシアノ基含有アクリル酸エステル類の量は5~70重量%、好ましくは10~60重量%である。シアノ基含有アクリル酸エステル類の量が少ない場合は耐燃料油性が不足して好ましくない。一方、耐燃料油性は該共重合体ゴム中のシアノ基含有アクリル酸エステル類の量が多くなるにしたがって向上するが、多くとも70重量%で十分な耐燃料油性を有する共重合体ゴムを得ることができ、70重量%を越えるシアノ基含有アクリル酸エステル類を該共重合体ゴム中に導入することは、むしろコスト面でのデメリットが大きくなり好ましくない。

【0011】式(I)で表されるシアノ基含有アクリル酸エステル類としては、2-(2-シアノエトキシ)エチルアクリレート、3-(2-シアノエトキシ)プロピルアクリレート、4-(2-シアノエトキシ)ブチルアクリレート、5-(2-シアノエトキシ)ペンチルアクリレート、6-(2-シアノエトキシ)ヘキシルアクリレート、2-[2-(2-シアノエトキシ)エトキシ]エチルアクリレート、2-(2-シアノプロポキシ)エ



【0014】



(式(I I)および式(I I I)において、 R^4 は炭素数2~6のアルキレン基又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ を、 R^5 は水素またはメチル基を表す。)単量体成分(B)はアクリル酸アルキルエステル類またはアクリル酸アルコキシアルキルエステル類から選ばれる少なくとも一種の単量体、20~94.5重量%である。

【0015】単量体成分(B)のアクリル酸アルキルエステル類またはアクリル酸アルコキシアルキルエステル類としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸

チルアクリレート、3-(2-シアノプロポキシ)プロピルアクリレート、4-(2-シアノプロポキシ)ブチルアクリレート、5-(2-シアノプロポキシ)ペンチルアクリレート、6-(2-シアノプロポキシ)ヘキシルアクリレート、2-[2-(2-シアノプロポキシ)エトキシ]エチルアクリレート、2-(2-シアノエトキシ)エチルメタクリレート、3-(2-シアノエトキシ)プロピルメタクリレート、4-(2-シアノエトキシ)ブチルメタクリレート、5-(2-シアノエトキシ)ペンチルメタクリレート、6-(2-シアノエトキシ)ヘキシルメタクリレート、2-[2-(2-シアノエトキシ)エトキシ]エチルメタクリレート、2-(2-シアノプロポキシ)エチルメタクリレート、3-(2-シアノプロポキシ)プロピルメタクリレート、4-(2-シアノプロポキシ)ブチルメタクリレート、5-(2-シアノプロポキシ)ペンチルメタクリレート、6-(2-シアノプロポキシ)ヘキシルメタクリレート、2-[2-(2-シアノプロポキシ)エトキシ]エチルメタクリレート等のシアノ基含有アルコール類のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルが例示される。これらは、単独あるいは二種以上組合せて使用することが可能である。全単量体における単量体成分(A)の使用量は、5~70重量%、好ましくは10~60重量%である。

【0012】式(I)のシアノ基含有アクリル酸エステル類は、例えば、式(I I)で表されるジオール類とアクリロニトリルとのシアノエチル化反応により得られる式(I I I)の2-シアノエトキシアルコール類と、アクリル酸とを反応させる公知の方法により容易に合成することができる。

【0013】

【化3】

(I I)

【化4】

(I I I)

isobutyl、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-エトキシエチル、アクリル酸4-メトキシブチル等が例示される。これらは、単独あるいは二種以上組合せて使用することが可能である。

【0016】単量体成分(C)は該共重合体ゴムの加硫の際に架橋点として作用する単位であり、以下のものから選ばれる少なくとも一種の単量体である。

- a) 活性ハロゲン含有単量体
- b) エポキシ基含有単量体
- c) カルボキシル基含有単量体
- d) アクリル酸シアノアルキルエステル類又はメタクリル

ル酸シアノアルキルエステル類

e) ジエン化合物

上記a)～d)の具体例としては以下のものがあげられる。

a) 活性ハロゲン含有単量体：クロル酢酸ビニル、ブロム酢酸ビニル、クロルプロピオン酸ビニル、クロル酢酸アリル、ブロム酢酸アリル、クロルプロピオン酸アリル、2-クロロエチルビニルエーテル、クロロメチルスチレン、ブロモメチルスチレン、アクリル酸2-クロロエチル、クロル酢酸と不飽和グリシジル化合物との反応生成物、クロロメチルビニルケトン、2-クロルアセトキシメチル-5-ノルボルネン等。

b) エポキシ基含有単量体：アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、ビニルグリシジリエーテル等。

c) カルボキシル基含有単量体：アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸類、マレイン酸、フタル酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸類または該不飽和ジカルボン酸類のモノアルキルエステル類。

d) アクリル酸シアノアルキルエステル類又はメタクリル酸シアノアルキルエステル類：アクリル酸2-シアノエチル、メタクリル酸2-シアノエチル等。

e) ジエン化合物：ブタジエン、イソプレン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン等。

これらは、単独あるいは二種以上組合せて使用することが可能である。

【0017】単量体成分(C)の量は0.5～10重量%、好ましくは0.5～5重量%である。構成単位

(C)の量が少ない場合には、加硫が十分に行えず、また多すぎると加硫が過度に進行して十分な加硫物を得ることができない。

【0018】単量体成分(D)は、上記(A)、(B)および(C)成分と共重合可能な単量体であり、本発明の効果を損なわない範囲で使用される。全単量体中の単量体成分(D)の量は、使用する単量体の種類によって異なるが通常、20重量%以下が好ましい。成分(D)の具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル等のアルキル基の炭素数が1～20のメタクリル酸アルキルエステル：メタクリル酸メトキシメチル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸ブトキシエチル、メタクリル酸メトキシエトキシエチル等のメタクリル酸アルコキシアルキルエステル：アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル等のアクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル：酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル：スチレ

ン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物：アクリロニトリル、メタクリロノトリル等のビニルあるいはビニリデンニトリル化合物：エチレン、プロピレン等の α -オレフィン：マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ n -ブチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジ n -ブチル等のアルキル基の炭素数が1～20の不飽和ジカルボン酸のジアルキルエステル：マレイン酸ジメトキシエチル、フマル酸ジメトキシエチル等の不飽和ジカルボン酸のジアルコキシアルキルエステル：メチルビニルケトン、エチルビニルケトン等のビニルケトンがあげられる。これらは、単独あるいは二種以上組合せて使用することが可能である。

【0019】本発明のアクリル系共重合体ゴムは、上記単量体成分(A)、(B)、(C)および(D)の混合物を無機あるいは有機の過酸化物、アゾ化合物、レドックス系開始剤等のラジカルが存在下で共重合することにより合成される。重合の方法としては塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の公知の方法が可能であるが、乳化重合がとくに好ましい。

【0020】例えば乳化重合の場合、本発明の共重合体ゴムは、以下の方法で製造される。

【0021】上記単量体成分(A)、(B)、(C)、(D)および n -ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン等の分子量調節剤との混合物をラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の乳化剤の水溶液と混合、攪拌して乳化せしめ、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、パラメンタンヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*tert*-ブチルヒドロパーオキシド等の無機あるいは有機の過酸化物および場合によっては、硫酸第一鉄等の第一鉄塩、ハイドロサルファイトナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(ロンガリット)等の還元剤を添加して重合を開始する。通常重合は0～90℃、好ましくは0～60℃の温度で行われる。重合時の発熱が大きく温度の制御が困難な場合は全単量体の一部を乳化して重合を開始した後、残りの単量体を分割あるいは連続して添加する方法により重合を行ってもよい。重合終了後、乳化液を塩化ナトリウム、塩化カルシウム等の無機塩の水溶液に投入して、ポリマーを凝固せしめ、水洗、乾燥することにより目的とする共重合体ゴムが得られる。

【0022】本発明のアクリル系共重合体ゴムは、通常知られているアクリルゴムと同様の方法で加硫することが可能である。本発明のアクリル系共重合体ゴムの加硫は、単量体成分(C)の種類により選択される加硫剤を使用し、必要に応じて加硫促進剤、補強剤、充填材、可塑剤、老化防止剤、安定剤等を配合して行われる。

【0023】加硫剤としては以下のものが例示される。

a) 活性ハロゲン含有単量体を用いた場合
ポリアミン、ポリアミン塩、金属石炭酸と硫黄または硫黄供与化合物との併用系、有機カルボン酸アンモニウム塩、トリメルカプトトリアジンとジチオカルバミン酸塩の併用系。

b) エポキシ基含有単量体を用いた場合
ポリアミン、ポリアミン塩、ジチオカルバミン酸塩、有機カルボン酸アンモニウム塩、金属石炭酸と硫黄または硫黄供与化合物との併用系、ポリカルボキシ化合物あるいはカルボン酸無水物と第四級アンモニウム塩または第四級ホスホニウム塩の併用系、イミダゾール化合物とアルキル硫酸塩との併用系、グアニジンあるいはグアニジン誘導体と硫黄または硫黄供与化合物等。

c) カルボキシル基含有単量体を用いた場合
分子中にエポキシ基をにこ以上含有するポリエポキシ化合物と第四級アンモニウム塩または第四級ホスホニウム塩との併用系等。

d) アクリル酸シアノアルキルエステル類又はメタクリル酸シアノアルキルエステル類を用いた場合
分子中にエポキシ基をにこ以上含有するポリエポキシ化合物と第四級アンモニウム塩または第四級ホスホニウム塩との併用系等。

e) ジエン化合物を用いた場合
硫黄、チウラム系化合物、有機過酸化物等。

【0024】また構成単位(C)としてエポキシ基含有単量体とカルボキシル基含有単量体を併用して得られる共重合体ゴムおよびエポキシ基含有単量体とアクリル酸シアノアルキルエステル類又はメタクリル酸シアノアルキルエステル類を併用して得られる共重合体ゴムは、第四級アンモニウム塩または第四級ホスホニウム塩により加硫することが可能である。

【0025】本発明のアクリル系共重合体ゴムは加硫により、耐燃料油性、耐熱性、耐オゾン性にすぐれた加硫物を得ることができ、自動車のホース、シール材等の燃料油系部品をはじめとして、耐燃料油性および耐熱性を要求される各種の用途に使用することができる。

【0026】

【実施例】以下に実施例により本発明を具体的に説明する。

【0027】以下の実施例においてムーニー粘度はJIS K6300、加硫ゴム物性はJIS K6301に従って評価した。耐燃料油性は加硫ゴムを燃料油C中に50℃で3日浸漬後の体積変化率を測定することにより評価した。またガラス転移温度は試料として未加硫ゴムを使用し、示差走査熱量計(DSC)により毎分10℃の昇温速度で測定した。

【0028】実施例1~6、比較例1、2

表1に示す組成のモノマー混合物と適量のn-ドデシルメルカプタンの混合物のうち5分の1をポリオキシエチレンラウリルエーテル1重量部、ラウリル硫酸ナトリウ

ム4重量部、リン酸水素ナトリウム0.7重量部、リン酸二水素ナトリウム0.3重量部および蒸留水200重量部からなる乳化剤水溶液のうちの2分の1と混合攪拌して乳化した。この乳化液を15℃とし、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム鉄(II)0.005重量部、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム0.02重量部、ロンガリット0.02重量部およびヒドロサルファイトナトリウム0.02重量部を添加した後、tert-ブチルヒドロパーオキシド0.2重量%水溶液を毎時1.5部の速度で滴下して重合を開始した。

【0029】その後温度を15℃に保持し、残りのモノマーおよびn-ドデシルメルカプタンの混合物と乳化剤水溶液からなる乳化液を3時間で滴下した。乳化剤の滴下終了後さらに1時間重合を継続した後、2,2-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)を0.2部添加して重合を終了した。ラテックスの固形分から算出したモノマーの転化率は96~99%であった。得られた共重合体ラテックスを85℃の塩化カルシウム水溶液に投入して共重合体を単離し、十分洗浄した後乾燥を行い目的とする共重合体ゴムを得た。

【0030】得られた共重合体ゴムを表2に示す配合に従ってロール混練し170℃で20分プレス加硫を行うことにより加硫ゴムシートを作成した。さらにこれをギアオープン中150℃で4時間、後加硫したのち評価を行った。表1に実施例1~6および比較例1、2の未加硫ゴム物性および加硫ゴム物性の評価結果を示す。

【0031】比較例3

アクリルゴムAR-72LS(日本ゼオン社製)を用いて実施例1と同様の方法により加硫ゴムを作成し、物性評価を行った。表1に未加硫ゴム物性および加硫ゴム物性の評価結果を示す。

【0032】比較例4

水素添加ニトリルゴムであるゼットポール1020(日本ゼオン社製)表5に示す配合に従ってロール混練し160℃で20分プレス加硫を行うことにより加硫ゴムシートを作成し、加硫ゴムの物性評価を行った。表1に未加硫ゴム物性および加硫ゴム物性の評価結果を示す。

【0033】実施例7~10、比較例5

表3に示す組成のモノマー混合物を用いた他は、実施例1と同様の方法により共重合体ゴムを得た。

【0034】得られた共重合体ゴムを表4に示す配合に従ってロール混練し170℃で20分プレス加硫を行うことにより加硫ゴムシートを作成した。さらにこれをギアオープン中150℃で8時間、後加硫したのち評価を行った。表3に未加硫ゴム物性および加硫ゴム物性の評価結果を示す。

【0035】比較例6

アクリルゴムAR-32(日本ゼオン社製)を用いて実施例7と同様の方法により加硫ゴムを作成し、物性評価を行った。表3に未加硫ゴム物性および加硫ゴム物性の

評価結果を示す。

【0036】実施例 11～15

表 6 に示す組成のモノマー混合物を用いた他は、実施例 1 と同様の方法により共重合体ゴムを得た。

【0037】得られた共重合体ゴムから実施例 1 と同様の方法により加硫ゴムを作成し、物性評価を行った。表 6 に未加硫ゴム物性および加硫ゴム物性の評価結果を示す。

【0038】実施例 16～19

表 7 に示す組成のモノマー混合物を用いた他は、実施例 7 と同様の方法により共重合体ゴムを得た。

【0039】得られた共重合体ゴムから実施例 7 と同様の方法により加硫ゴムを作成し、物性評価を行った。表 7 に未加硫ゴム物性および加硫ゴム物性の評価結果を示す。

【0040】実施例 20～26

表 8 に示す組成のモノマー混合物を用いた他は、実施例 1 と同様の方法により共重合体ゴムを得た。

【0041】得られた共重合体ゴムから実施例 1 と同様の方法により加硫ゴムを作成し、物性評価を行った。表 8 に未加硫ゴム物性および加硫ゴム物性の評価結果を示す。

【0042】実施例 27～36

表 9 に示す組成のモノマー混合物を用いた他は、実施例 7 と同様の方法により共重合体ゴムを得た。

【0043】得られた共重合体ゴムから実施例 7 と同様の方法により加硫ゴムを作成し、物性評価を行った。表 9 に未加硫ゴム物性および加硫ゴム物性の評価結果を示す。

【0044】

【表 1】

表1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
【モノマー組成】 (重量%)										
アクリル酸2-(2-シアノエトキシ)エチル	15	25	35	49	25	49	--	5	--	--
アクリル酸エチル	83	73	63	49	58	--	98	93	--	--
アクリル酸n-ブチル	--	--	--	--	15	49	--	--	--	--
クロル酢酸ビニル	2	2	2	2	2	2	2	2	--	--
【ムニ-粘度】										
ML ₁₊₄ (100℃)	38	35	32	31	24	26	50	48	31	80
【常温物性】										
硬度 (JIS-A)	72	72	71	71	64	62	63	65	57	79
引張り強度 (kg/cm ²)	144	136	144	139	144	135	145	143	125	201
破断伸び (%)	200	140	170	140	240	260	230	230	230	370
100%モジュラス (kg/cm ²)	76	89	71	83	55	48	46	44	46	61
【耐熱老化性】										
硬度変化量 (ポイント)	0	0	+1	+1	+3	+5	0	0	+4	+7
引張り強度変化率 (%)	-1	-3	-6	-14	0	+2	+1	+1	+12	+7
破断伸び変化率 (%)	-10	-7	-12	-21	-17	-25	-4	-5	-23	-52
100%モジュラス変化率 (%)	-8	-7	+6	+13	0	+17	0	+1	+9	+137
【耐燃料油性】										
体積変化率 (%)	+58	+40	+30	+22	+51	+43	+132	+113	+143	+49
【耐寒性】										
ガラス転移点 (℃)	-20.0	-19.3	-19.6	-19.8	-23.6	-40.5	-17.8	-18.2	-30.7	-25.6

表 2

アクリル系共重合体ゴム	100	重量部
ステアリン酸	1	
カーボンブラック MAF	50	
ステアリン酸カリウム	0.5	
ステアリン酸ナトリウム	3	
硫黄	0.3	

【0046】

【表 3】

表 3

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 5	比較例 6
【モノマー組成】 (重量%)						
アクリル酸 2-(2-シアノエトキシ)エチル	25	35	25	30	—	—
アクリル酸エチル	73.6	63.6	31.6	65	98.6	—
アクリル酸 n-ブチル	—	—	35	—	—	—
メタクリル酸グリシジル	1.4	1.4	1.4	—	1.4	—
アリルグリシジルーエテル	—	—	—	5	—	—
【ムーニー粘度】						
ML ₁₊₄ (100℃)	38	33	22	35	52	33
【常温物性】						
硬度 (JIS-A)	68	73	52	70	64	54
引張り強度 (kg/cm ²)	141	126	111	133	158	119
破断伸び (%)	210	160	340	190	280	180
100%モジュラス (kg/cm ²)	57	73	24	54	41	24
【耐熱老化性】						
硬度変化量 (ポイント)	+6	+4	+10	+4	+3	+6
引張り強度変化率 (%)	0	+2	+4	+1	+2	±0
破断伸び変化率 (%)	-20	-19	-30	-21	-15	-29
100%モジュラス変化率 (%)	+33	+25	+58	+30	+21	+58
【耐燃料油性】						
体積変化率 (%)	+43	+31	+59	+36	+105	+134
【耐寒性】						
ガラス転移点 (℃)	-16.9	-17.0	-29.8	-17.1	-17.9	-29.8

【0047】

【表 4】

表 4

アクリル系共重合体ゴム	100	重量部
ステアリン酸	1	
カーボンブラック MAF	50	
安息香酸アンモニウム	1	

【0048】

【表 5】

表5

水素添加ニトリルゴム ¹⁾	100	重量部
ステアリン酸	1	
ZnO 1#	5	
カーボンブラック FEF	50	
硫黄	0.5	
促進剤 TT ²⁾	2	
促進剤 M ³⁾	0.5	

1) ゼットポール 1020 (日本ゼオン社製)

2) テトラエチルチウラムジスルフィド

3) メルカプトベンゾチアゾール

【0049】

【表6】

表6

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例7
[モノマー組成] (重量%)						
アクリル酸4-(2-シアノエトキシ)ブチル	20	40	50	40	50	5
アクリル酸エチル	78	58	48	38	--	93
アクリル酸n-ブチル	--	--	--	20	48	--
クロル酢酸ビニル	2	2	2	2	2	2
[ムーニー粘度]						
ML ₁₊₄ (100℃)	40	35	30	25	23	43
[常温物性]						
硬度 (JIS-A)	62	59	63	60	55	62
引張り強度 (kg/cm ²)	169	160	158	135	130	157
破断伸び (%)	240	230	230	210	200	250
100%モジュラス (kg/cm ²)	60	54	58	50	52	58
[耐熱老化性]						
硬度変化量 (ポイント)	+1	+2	+2	+4	+6	+1
引張り強度変化率 (%)	+1	-3	-2	+2	+4	+1
破断伸び変化率 (%)	-8	-8	-10	-10	-13	-6
100%モジュラス変化率 (%)	-7	+20	+17	+15	+20	-3
[耐燃料油性]						
体積変化率 (%)	+60	+38	+33	+46	+63	+102
[耐寒性]						
ガラス転移点 (℃)	-25.8	-31.5	-34.7	-35.5	-49.0	-21.3

【0050】

【表7】

【0051】

【表8】

【0052】

【表9】

【0053】

【発明の効果】以上の結果より、本発明により耐燃料油性、耐寒性、耐熱性に優れたアクリル系共重合体ゴムが与えられることが明らかである。